

14677

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BALIKÇILIK TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BALIKÇILIK TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

FARKLI İŞLEM UYGULANARAK DONDURULAN HAMSİLERDE

MUHAFAZA SÜRESİNCE OLUŞAN KALİTE DEĞİŞİKLİKLERİ

ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Balık.Tekn.Müh.Muhammet BORAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Balıkçılık Teknolojisi Yüksek Mühendisi"  
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Haziran 1991

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 29 Ağustos 1991

Tezin Danışmanı : Doç.Dr.Hikmet KARAÇAM

Jüri Üyesi : Prof.Dr.Mehmet Salih ÇELİKKALE

Jüri Üyesi : Doç.Dr.Ertuğ DÜZGÜNEŞ

Enstitü Müdürü : Doç.Dr.Temel SAVAŞKAN

Haziran - 1991

TRABZON

Y.T.C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında yapılmıştır.

Bu çalışmada, değişik işlem uygulanarak, dondurulan hamsilerde oluşan kalite değişiklikleri araştırılmıştır. Çalışma ile elde edilen bulguların, gelecekte bu konuda yapılacak proje ve yatırımlara katkıda bulunacağı inanacındayım.

Çalışma süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, Sayın Doç. Dr. Hikmet KARACAM 'a teşekkür ederim.

Haziran 1991

Muhammet BORAN

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖNSÖZ .....	11
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
3. MATERYAL VE METOD .....	10
3.1. Materyal .....	10
3.1.1. Hamsi Balığı .....	10
3.2. Metod .....	10
3.2.1. Araştırma Planı .....	10
3.2.2. Hamsilerin Dondurulması .....	10
3.2.3. Analiz Yöntemleri .....	11
3.2.3.1. Total Aerobik Bakteri Sayımı .....	11
3.2.3.2. Çözünme ile Salınan Su Oranı .....	11
3.2.3.3. pH Tayini .....	11
3.2.3.4. Su ve Kurumadde Tayini .....	11
3.2.3.5. Toplam Yağ Tayini .....	12
3.2.3.6. Serbest Yağ Asitleri Tayini .....	12
3.2.3.7. Peroksit Tayini.....	12
3.2.3.8. Tiyobarbitürik Asit Tayini .....	13
3.2.3.9. Verilerin Değerlendirilmesi.....	14
4. BULGULAR .....	15
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	27
KAYNAKLAR .....	31
ÖZGEÇMİŞ .....	36

## ÖZET

Bu çalışmada, farklı işleme tabi tutularak,  $-35^{\circ}\text{C}$  'de dondurulduktan sonra,  $-18^{\circ}\text{C}$  'de depolanan hamsilerde oluşan kalite değişiklikleri, mikrobiyolojik ve kimyasal analizler yapılarak belirlenmiştir.

Dondurma öncesi farklı işlem görmüş hamsiler arasında depolama süresince kalite değişimi bakımından önemli bir farkın olmadığı saptanmıştır. Araştırma bulgularına göre, depolama süresi boyunca, hamsilerde mikrobiyolojik açıdan herhangi bir kalite kaybının olmadığı ve depolama süresine paralel olarak su kaybının artış gösterdiği tesbit edilmiştir. Oksidatif bozulma bakımından, 90 gün depolama süresi sonunda hamsilerin azda olsa kalite kaybına uğradığı, ancak 150 gün depolama süresi sonunda tüketilebilir niteliklerini korudukları belirlenmiştir.

## SUMMARY

In this study, quality changes of anchovy, processed in different types as gutted and whole and frozen at  $-35^{\circ}\text{C}$  and then stored  $-18^{\circ}\text{C}$ , has been determined by microbiological and chemical analysis.

No significant quality differences were found between any of the processing types. The quality of the anchovy was not affected by bacteria during storage period but the drip loss of fish has increased.

Due to oxidative deterioration, it lost its quality on a limited extend in first 90 days, but it kept its consumable properties for 150 days.

## 1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artışına paralel olarak her geçen gün artan en önemli sorunlar arasında, beslenme ön sırada yer almaktadır. Bu sorunun çözümlenmesinde, karasal kaynaklardan elde edilen gıdaların yanısıra, denizlerden ve iç sulardan elde edilenlerin de önemli bir yeri olduğu kabul edilmektedir. Hatta yapılan araştırmalar, sulardan elde edilecek protein kaynaklarının karadakililerle eş değerde olduğunu göstermiştir (1). Öte yandan tarıma elverişli toprakların yerleşim ve sanayide kullanılması, karasal kaynakların giderek azalmasına neden olmaktadır.

Kalkınma çabası içersinde olan ülkemiz halen tarım ülkesi niteliğindedir. Buna rağmen hayvansal protein kaynaklarının yeterli olduğu söylenemez. Bilindiği gibi, dengeli beslenmenin ön koşulu günlük protein ihtiyacının en az % 30-35 'nin hayvansal kökenli olmasını gerektirir. Ülkemizde günlük protein ihtiyacının ancak % 16-17 'si hayvansal kaynaklardan sağlanmaktadır. Koşulların böyle devam etmesi durumunda, bu oranın daha da azalacağı görülmektedir. Bu nedenle ülkemizde protein kaynaklarının geliştirilmesi kaçınılmaz bir zorunluluktur. Çiftlik hayvanları yetiştiriciliğinin bugünkü ihtiyacı karşılayamamasının en önemli nedenlerinden biri, bu kaynaktan elde edilen proteinin oldukça pahalıya malolmasıdır. Bu nedenle gerek üretim maliyetinin düşüklüğü ve gerekse kaynak zenginliği bakımından, hayvansal protein ihtiyacının karşılanmasında, su ürünleri önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Ancak bu kaynaktan da yeterli düzeyde yararlanılmamaktadır. Bunun nedeni, deniz ve içsu balıkları yetiştiriciliğinin yeterli düzeyde yapılamaması ve yıllık üretimde önemli payı olan bazı tür balıkların avlanması ile elde edilen ürünün yeterince değerlendirilememesidir.

Son yıllarda üretiminde önemli bir düşüş görülmesine rağmen, Türkiye'de avlanan su ürünlerinin yaklaşık % 50'sini hamsi oluşturmaktadır. Ancak 3-4 ay gibi kısa bir peryotta av veren hamsinin bu süre içerisinde insan gıdası olarak tüketilmesi mümkün olmamaktadır. Bu ürünün önemli bir kısmı balık unu ve yağı şeklinde değerlendirilmektedir. Halbuki çok değerli bir hayvansal protein kaynağı olan hamsinin öncelikle insan gıdası olarak tüketilmesi için işlenmesi gerekmektedir.

Su ürünlerinin işlenmesinde bir çok teknolojiler uygulanmaktadır. Bu teknolojilerin seçiminde, işlenecek ürünün özelliği, tüketicinin beslenme alışkanlığı ve alım gücünün göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Tüm bu faktörler dikkate alındığında, günümüzde hamsi ve benzeri balıkların işlenmesinde en uygun teknolojinin, dondurma teknolojisi olduğu söylenebilir.

Dondurularak muhafaza edilen balıklarda çeşitli faktörlerin etkisine bağlı olarak kalite değişiklikleri meydana gelmektedir. Bu değişikliklerin belirlenmesi, kaliteli ürün elde edilebilmesi için uygun faktörlerin seçimi açısından gereklidir.

Bu çalışma ile, farklı işlem uygulanarak, dondurulan hamsilerde, depolama süresince oluşan ve kalite değişikliklerine neden olan parametrelerin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

## 2. GENEL BİLGİLER

Su ürünleri diğer ürünlerden farklı olarak pazarlanmalarında bazı özellikler göstermektedirler. Bunların sahip oldukları doğal özellikler dolayısıyla avlandıktan sonra kalitelerinin korunması son derece önem taşımaktadır. Bu ürünlerin sağlık bakımından güvenilir ve kaliteli olarak tüketiciye ulaştırılabilmesi için, üretimden tüketime kadar soğuk zincirin uygulanması gerekmektedir. Avlanan ürünlerin sıcaklıkları hemen 0°C civarına düşürülerek, enzimatik ve mikrobiyal bozulma hızı mümkün olduğu kadar yavaşlatılmalıdır. Bu durum su ürünlerinin avlanmasından itibaren, avlama araçlarında, balıkhanelerde, taşıma vasıtalarında ve perakende satış yerlerinde soğuk muhafaza imkanlarının sağlanmasının zorunlu olduğunu göstermektedir.

Balıkların pazarlama öncesi yüksek sıcaklığa ve rüzgara maruz kalması, istenmeyen sonuçlara neden olabilir. Çeşitli avlanma araçları ile tutulan balıklar, genellikle rüzgar ve güneşe karşı korunmasız olarak yığın halinde kıyıya taşınmaktadırlar. Birçok balıkçı teknesinde buz veya depolamaya uygun bölümler bulunmamaktadır. Bu nedenle balığın avlanması ile karaya çıkarılıp soğuk muhafazaya alınması veya hemen pazarlanması arasında geçecek süre, balığın kalitesi açısından özellikle güneşli ve sıcak günlerde önemli sonuçlar doğurmaktadır. Ayrıca dondurulacak balıkların, dondurma öncesi soğuk ortamda muhafaza edilerek tazeliğinin korunması, donmuş ürününün daha iyi kalitede olmasını sağlar. Düşük kaliteli ürünün dondurularak muhafaza edilmesi o ürünün kalitesini iyileştirmez, ancak belli bir kalite düzeyini korumada, normal koşullara nazaran ürünün dayanma süresinin uzamasını sağlar (2).

Dondurma süresince balıklarda mikrobiyolojik, fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Mikrobiyolojik

değişiklikler, balığın dış yüzeyinde solungaçlarında ve sindirim kanalındaki mevcut mikroorganizma miktarıyla doğrudan ilişkilidir. Balıkların avlandıktan sonra konuldukları ambalajlar ve işlenmek üzere döküm yapıldığı alan kirli ise bakteriyal kontaminasyon oldukça artar. Ayrıca dondurmadan önce fileto çıkarılması esnasında, hijyenik koşullara dikkat edilmemesi durumunda da bakteriyal kontaminasyonda artış görülür. Mikroorganizmalar, depolama ortamının sıcaklığına bağlı olarak az ya da çok miktarlarda ürerler. Bakteri faaliyetleri sonunda etlerde volatil bazlar ve volatil asitler oluşur.

Dondurulan ürünlerin yapısında bulunan su, buz haline dönüşür. Dondurma hızının çabuk veya yavaş olmasından etkilenmeksizin  $-2^{\circ}\text{C}$  'de, üründeki suyun % 60 'ı,  $-10^{\circ}\text{C}$  'de ise % 84'ü buz haline gelir. Donmuş üründe oluşan buz miktarının artmasına paralel olarak ürün sertleşir. Üründeki suyun tamamı buz haline dönüşünce hacim, % 9 civarında artar. Balıkların dondurulmasında özellikle  $0^{\circ}\text{C}$  'den  $-5^{\circ}\text{C}$  'ye düşüş için geçen süre önemlidir.  $-5^{\circ}\text{C}$  'ye kadar soğuyan balıkta mevcut suyun yaklaşık % 80 'ni donar. Eğer bu durum yarım saatten kısa bir sürede sağlanırsa, ette oluşan buz kristalleri küçük çapta olur. Buna karşılık  $0^{\circ}\text{C}$  'den  $-5^{\circ}\text{C}$  'ye düşüş yavaş olursa, et hücreleri arasında meydana gelen buz kristalleri büyük çapta oluşur ve bu kristaller doku hücrelerini parçalarlar. Bu tür yapısal değişiklikler eti dayanıksız ve kalitesiz hale getirir. Buz çözümü sonrası etin bozulması oldukça hızlı olur. Dondurarak depolanan balıklarda meydana gelen değişikliklerden biri de renk kaybıdır. Bu durum protein moleküllerinin yapısındaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Özellikle kırmızı etli balıklara rengi veren karotinoit grubu pigmentler ile kromoproteinlerdir. Kırmızı rengi veren hemoglobin soğuk depolama sırasında oksitlenerek, kahverengi olan oksihemoglobine dönüşür. Oksihemoglobinde oksitlenerek, gri renkli methemoglobini oluşturur. Çoğu kez hemoglobinle birlikte bulunan miyoglobine de oksitlenip, renk değişimine neden olur. Dondurulmuş ürünler, karbondioksit, azot, gibi inaktif gazlar

kullanılarak veya vakumda paketlenirse oksijen ile temas kesileceğinden kırmızı renk korunabilir. Dondurulan balıklarda suyun büyük bir kısmının buz haline dönüşmesinden dolayı, dokulardaki sıvı miktarı azalır ve donmadan kalan sıvının tuz konsantrasyonu artar. Tuz konsantrasyonunun artması, proteinlerin denatüre olmasına ve molekül yapılarının değişmesine neden olur. Molekül yapıları değişen proteinlerin su tutma gücü azalır. Bu nedenle dondurulmuş ürünlerde buz çözümü sırasında vucut sıvısının bir kısmı ete terk eder. Dondurulmuş balıklarda en önemli değişimlerden biriside yağlarda görülür. Balık yağlarının molekül yapısındaki hidrokarbon zincirinde oldukça fazla çift bağ bulunur. Bu bakımdan dondurulmuş balıkların depolanmaları sırasında yağlar kolayca oksitlenerek, ürünün kokusunu ve rengini değiştirirler. Bu olay etlerin paslanması olarak tanımlanır. Bu ürünlerde yağların değişimine neden olan enzimler oksitlenmeyi hızlandıran oksidaz enzimiyle, yağların hidrolizini hızlandıran lipaz enzimleridir. Söz konusu enzimler donmuş balıkların -20°C 'de depolanmaları sırasında az da olsa etki gösterirler. Ancak balıkların dondurulması sırasında sıcaklık çok düşük olduğundan, enzimlerin etkisinden dolayı yağlarda önemli bir değişimin olması söz konusu değildir. Fakat, yağlar depolama esnasında otooksidasyona uğrarlar. Balıklarda, doymamış yağ asitlerinin oksidasyonundan oluşan ilk ürünler, peroksitlerdir. Bu nedenle başlangıçta organoleptik olarak hissedilmeyen acılaşma, oluşan peroksitlerin saptanmasıyla belirlenebilir. Dondurulmuş ürünlerde, en az değişime uğrayan besin bileşeni vitaminlerdir. Dondurma sırasında oluşan buz kristalleri veya diğer etkenler vitaminlerde değişime neden olmazlar. Sıcaklık derecesi düştükçe vitaminler daha iyi korunur (3, 4, 5, 6, 7).

Canlı balıklarda, avlanma ortamına, suyun kirliliğine ve alınan yeme bağlı olarak deride, solungaçlarda ve barsaklarda bakteriyel bir flora olmasına karşın, hayvanların olağan savunma mekanizmaları ile kas dokusu steril durumdadır. Ancak avlanmayı takiben

mikroorganizmalar, solungaçlar ve sindirim kanalı yoluyla kaslara yayılır. Böylece dokudaki mikroorganizma sayısı başlangıçta yavaş, daha sonra hızla artar. Genel olarak balıkların deri yüzeyindeki mikroorganizma sayısı,  $10^2-10^5$  organizma /  $cm^2$ , solungaçlarda  $10^3-10^7$  / g. ve barsaklarda  $10^3-10^8$  / g. arasında değişmektedir. Dondurmanın, balıklardaki bakteri popülasyonu üzerine etkisini tahmin etmek oldukça güçtür. Dondurmada çoğu kez bakteriyel aktivite durur ve bakteri sayısında bir azalma görülür. Her ne kadar birkaç mikroorganizma türünün  $-7.5^\circ C$  sıcaklıkta gelişme yeteneğine sahip olduğu belirlenmişse de, pratikte  $-5^\circ C$  'nin altındaki sıcaklıklarda, deniz ürünlerinde belirgin bir bakteri aktivitesi yoktur. Genellikle, gram-negatif bakteriler, dondurmaya karşı gram-positif bakterilerden daha duyarlıdır. Bakteri sporları ise, yüksek dayanma gücüne sahiptirler (4,8). Bütün ve fileto çıkarılmış şekilde dondurulduktan sonra,  $-20^\circ C$  'de depolanan morina balıklarında, total bakteri sayısının depolama süresince değiştiği belirlenmiştir. Depolamanın dördüncü haftasında total bakteri sayısının bütün örneklerde 212 / g, fileto yapılmış örneklerde ise 2431 / g. olduğu saptanırken, 22. haftada bu değerler sırasıyla 2935 / g., 1010 / g., 52. haftada 58 / g. ve 947 / g. olarak belirlenmiştir (9). Vakumlu ve değişik konsantrasyonlardaki karbondioksitli ortamlarda paketlenen morinalarda, total bakteri sayısındaki artışın oldukça sınırlı olduğu saptanmıştır. Hava ortamında paketlenen örneklerde, hidrojen sülfür üreten bakteri sayısı,  $10^7$  / g. ve total bakteri sayısı  $10^8$  / g. değerine ulaşırken, vakumlu ve karbondioksitli ortamda paketlenen örneklerde, bu değerlerin depolamanın son gününde çok daha az olduğu belirlenmiştir (10).

Donmuş ürünlerde çözünme ile salınan su oranı, donma hızı ve depolama sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır. Myauchi (11), depolama sıcaklığı  $-29^\circ C$  'den  $-7^\circ C$  'ye yükseldikçe morina etinde çözünme ile salınan su oranının arttığını saptamıştır. Başka bir çalışmada,  $-29^\circ C$  'de depolanan

morinalarda buz çözümü ile salınan su miktarının çok az olduğu, fakat bu miktarın depolama süresinin artmasına paralel olarak yükseldiği belirlenmiştir (12).

Dyer ve Peters (13), dondurulan Pollachius virens (Coal fish) 'lerde, ağırlık kaybı ile ilgili yapmış oldukları çalışmada, glazingleme öncesi balığın ağırlığı 100 g. kabul edilerek, bu miktarın glazingleme sonrası 106.4 g., -18°C 'de 6 hafta depolamadan sonra 101.7 g., 10 hafta sonra 99.0 g. ve 20 hafta sonra 92.1 g. olduğunu belirlemişlerdir. Sukrutov (14), -14°C 'den -18°C ' ye kadar değişik sıcaklıklarda muhafaza edilen, dondurulmuş ve glazinglenmiş sardalya balıklarında ağırlık kaybını % 11.6, olarak belirlemiştir. Aynı çalışmada, glazingleme işlemi yerine polietilen foil ile paketlenme yapıldığında, bu kaybın % 0.21 oranında azaldığı görülmüştür. Lakshmanan ve ark. (9), bütün ve fileto edilmiş şekilde dondurulan morina balıklarının su oranında, depolama süresince oluşan değişimin önemli olmadığını saptamışlardır. Morinada ortalama % 81.3 olan su oranında % 1-1.5 gibi bir azalmanın olduğunu belirlemişlerdir. Dondurulduktan sonra -20°C 'de depolanan sardalya balıklarında su oranı, depolamanın 60., 120., 180., 240., günlerinde sırasıyla, % 65.2, % 63.4, % 64.6, % 64.8, -30°C 'de depolanan örneklerde ise, % 65.2, % 64.8, % 64.1 ve % 66.1 olarak belirlenmiştir (15).

Dondurulan balıklarda, etin pH 'sında meydana gelen değişiklikler, doku kalitesini önemli derecede etkilemektedir. pH 'nın düşmesi kas proteinlerinin su bağlama kapasitesini etkilemekte ve bundan dolayı, dokunun sertliği artmaktadır. Kelly (12), yaptığı çalışmalarda, pH 'nın dondurulmuş ürünlerin doku yapısını etkileyen önemli bir faktör olduğunu ve morinaların uzun süre depolanabilmesi için uygun pH 'nın 6.7 den daha yüksek olması gerektiğini saptamıştır. Aynı çalışmada, depolamadan önce pH' sı 6.5-6.7 olan morinalarda, 36 haftalık depolama süresi sonunda, pH 'nın 6.9 - 7.3 'e yükseldiği belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada ise, pH ile doku yapısı arasında bir ilişkinin bulunduğu belirlenmiş ve düşük pH değerine (<6.4)

sahip morinalarda pişme sonrası belirgin bir sertliğin oluştuğu, yüksek pH değerine (>6.7) sahip olanlarda ise, yumuşak bir yapının ortaya çıktığı saptanmıştır (16). Benzer bir çalışmada, düşük depolama sıcaklıklarında pH 'nın, yüksek depolama sıcaklıklarında ise, pH ve protein denetrasyon derecesinin, dokuların kalitesini etkilediği belirlenmiş ve morina balıklarında, yüksek pH değerine sahip olanların, düşük pH değerine sahip olanlara nazaran, depolama süresince daha stabil oldukları saptanmıştır (17).

Soğuk depolama esnasında genellikle toplam yağ miktarında belirgin bir değişme olmamasına karşın, hidrolitik ve oksidatif reaksiyonlara bağlı olarak, yağın niteliğinde önemli değişmeler olmaktadır. -20°C 'de 18 ay süreyle depolanan kefal ve sazan balıklarının toplam yağ miktarında önemli bir değişim görülmemiş, buna karşın kefal ve sazanda başlangıçta sırasıyla toplam yağın % 0.84 ve % 0.68 'i kadar olan serbest yağ asitleri oranı 18 ay sonra kefalde % 11.58 'e, sazanda % 19.04 'e yükselmiştir (18). -36.5°C 'de dondurulduktan sonra, -20°C 'de depolanan kefallerde başlangıçta % 6.4 olan toplam yağ miktarı, depolamanın 3., 6., 9., 12., 15., ayında sırasıyla, % 6.31, % 5.12, % 5.75, % 6.96 ve % 6.36 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda dondurularak depolanan, lüferlerde ise, başlangıçta % 10.40 olan toplam yağ miktarı, depolamanın 3., 6., 9., 12. ayında sırasıyla, % 10.70, % 10.25, % 10.15 ve % 11.94 olarak saptanmıştır (19).

Balıkların dondurularak muhafazası sırasında hidrolitik parçalanma ile serbest yağ asitleri miktarı artarken, oksidatif reaksiyonlara bağlı olarak balık etinde acılaşma oluşmakta ve bunun neticesinde kalite düşmektedir. -10°C 'de 6 hafta süreyle depolanan akbalıkata, başlangıçta 3 me / kg. yağ olan peroksit değerinin, bu süre sonunda 35 me / kg. yağa yükseldiği ve acılaşmanın, peroksit değerinin 20 me / kg. yağa ulaştığı zaman algılandığı belirlenmiştir (20). Dondurulduktan sonra -30°C 'de depolanan istavrit balıklarında peroksit sayısının, bunların dondurma öncesi tabii tutulduğu işlemlere göre değiştiği saptanmıştır. Tek,

blok halinde, fileto edilmiş ve kıyılmış örneklerde, başlangıçta peroksit sayısının sırasıyla, 1.2, 0.5, 2.5, 1.4 olduğu, 6 gün depolama sonunda ise bu değerlerin, 2.8, 1.9, 5.3 ve 6.4 'e yükseldiği belirlenmiştir (21). Farklı iki denizden avlanarak dondurulan ve  $-20^{\circ}\text{C}$  'de muhafaza edilen sardalya balıklarında, başlangıçta 16.0 me / kg. yağ, 60 me/kg. yağ olan peroksit değerinin 180 gün sonra 185.8 ve 238.7 me / kg. yağa yükseldiği saptanmıştır. Aynı balıkların  $-30^{\circ}\text{C}$  'de depolanan örneklerinde, bu değerlerin 112.6 ve 140.5 me / kg. yağa yükseldiği belirlenmiştir (15). Varlık (8), yaptığı çalışmada  $-40^{\circ}\text{C}$  'de blok halinde dondurulduktan sonra, dondurulduğu şekilde, glaze edilerek ve polietilen torbalar içersinde  $-18^{\circ}\text{C}$  'de depolanan hamsilerde, 5 ay sonra peroksit sayısının sırasıyla 0.08, 0.06, 0.05 me / kg. yağ olduğu, 6. ayda ise 0.1, 0.1, 0.1 me / kg. yağa yükseldiğini belirlemiştir.

Donmuş balıklarda oksidasyon, çevredeki oksijen miktarının sınırlı tutulmasıyla en az düzeye indirilir. Bu durum ambalajlanarak sağlanabilir. Otooksidasyonun hızına, ambalajlamnın ve vakum koşullarının yanısıra, ambalaj maddesinin oksijen ve nem geçirmeme özelliğinin de etkisi vardır.  $-18^{\circ}\text{C}$  'de oksijen geçirmeyen ambalajlarda depolanan balıklarda 10 ay sonra TBA değeri, ambalajın geçirgenlik derecesine göre 0.4-1.7 mg. malonaldehit / kg olarak saptanmışken, aynı koşullarda oksijen geçirgenliği yüksek olan ambalajlardaki balıklarda TBA değeri, 6.0-7.0 mg. malonaldehit / kg. olarak bulunmuştur (22). Başka bir araştırmada,  $-36.5^{\circ}\text{C}$  'de dondurularak,  $-20^{\circ}\text{C}$  'de depolanan kefallerde, başlangıçta 0.07 mg. malonaldehit / kg. et olan TBA sayısının, 3, 6, 9, 12 ve 15 ay depolama sonunda sırasıyla 0.64, 0.82, 0.84, 0.70, 0.86 mg. malonaldehit /kg. et değerine yükseldiği saptanmıştır (19).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1 Hamsi Balığı (Engraulis enrasicholus, L. 1758)

Hamsi ülkemiz balıkçılığında önemli bir yere sahiptir. 1987 yılı üretimi 310 298 ton olan hamsi, Türkiye 'nin toplam su ürünleri üretiminin yaklaşık % 50 'sini oluşturmaktadır (23). Karadeniz bölgesi halkının önemli bir geçim kaynağını oluşturan hamsi, biyolojik besin değeri yüksek bir üründür. Değişik besin elementleri ve vitaminleri bol miktarda içeren hamsi etinde, ortalama olarak, % 69.91 su, % 16.64 protein, % 9.46 yağ ve % 1.4 kül bulunur (24).

#### 3.2 Metod

##### 3.2.1. Araştırma Planı

Araştırma Kasım 1990- Mayıs 1991 ayları arasında yürütülmüştür. Kasım ayında bir gırgır teknesinden alınan örnekler laboratuvara getirilerek, partilere ayrılmış ve her bir parti değişik işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra, dondurularak depolanan hamsilerden ayda bir alınan örnekler analiz edilmiştir.

##### 3.2.2. Hamsilerin Dondurulması

Dondurma öncesi, hamsiler elden geçirilerek deforme olmuş, ağda hasar görmüş ve dondurmaya uygun olmayanlar ayıklanmıştır. Bundan sonra iki partiye ayrılan hamsilerden; birinci parti bütün olarak, ikinci parti, başı kesilmiş ve iç organları çıkarılmış şekilde, plastik kaplara düzgün olarak yerleştirilerek üzerleri foil kağıtla kapatılmıştır. Bu şekilde hazırlanan örnekler, derin dondurucuya konarak -35°C 'de şoklama işlemine tabi tutulmuştur. Soklanan ürünler daha sonra -18°C 'de depolanmıştır (25, 26).

### 3.2.3. Analiz Yöntemleri

#### 3.2.3.1. Total Aerobik Bakteri Sayımı

Hamsi örneklerinin  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ... $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  dilisyonları hazırlanarak, Standart Plate Count Agar 'a paralel ekimler yapılmıştır. Daha sonra, oda sıcaklığında bir hafta süreyle inkübe edilen plaklardaki mezofil bakterilerin, buz dolabında 1-2 hafta süreyle inkübe edilen plaklarda ise psikrofil bakterilerin sayımı yapılmıştır (27, 28).

#### 3.2.3.2. Çözünme İle Salınan Su Oranı

Donmuş ve çözünmüş hamsiler tartılarak, tartımları arasındaki farkın, donmuş durumdaki ağırlığa oranlanmasıyla, çözünme ile salınan su oranı yüzde olarak belirlenmiştir (12).

#### 3.2.3.3. pH Tayini

20 g. örnek alınıp 40 ml. saf su ile homojenize edildikten sonra, pH metrede ölçüm yapılmıştır (29).

#### 3.2.3.4. Su Ve Kurumadde Tayini

Temizlenmiş ve kapağı açık durumda, etüvde kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup tartılan kurumadde kapları içersine, yaklaşık 2 g hamsi eti koyularak  $105^{\circ}\text{C}$  'deki etüvde sabit tartım elde edilinceye kadar kurutulmuştur. Suyun buharlaşması sonucu meydana gelen ağırlık farkı bulunup, bundan su ve kurumadde oranı;

$$\text{Su (\%)} = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (3.1)$$

b : Ağırlık farkı, g.,

a : Örnek miktarı, g.,

formülüyle hesaplanmıştır (30).

### 3.2.3.5. Toplam Yağ Tayini

10 g. örnek, tartılıp aspest bir kartuşa konularak 105°C 'lik etüvde 6-8 saat süreyle kurutulduktan sonra, Soxleth aygıtına yerleştirilmiştir. Soxleth 'in altına darası bilinen bir balon konulmuş, cihazın içersine önce sifon yapıncaya kadar ve sonra kartuş boyunun yarısına gelecek şekilde eter ilave edilerek, 8 saat süreyle ekstraksiyon yapılmıştır. Ekstraksiyon sonunda eter ile yağ ayrılarak içinde yağ kalan balon kurutulduktan sonra tartılmıştır (31, 32).

### 3.2.3.6. Serbest Yağ Asitleri Tayini

Daha önce ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağ, 50 ml. nötürleştirilmiş etil alkol ve etil eter (1:1) karışımı ile çözülerek , üzerine fenolfitaleyin indikatörü ilave edildikten sonra, 0.1 N etanollü potasyumhidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonda sarfedilen 0.1 N Potasyum hidroksit miktarına göre serbest yağ asitleri miktarı;

$$SYA(\%) = \frac{V \times A}{10 \times M} \quad (3.2)$$

V : Kullanılan N etanollü potasyum hidroksit çözeltisinin hacmi, ml.

M : Deney örneğinin ağırlığı, g.

A : Sonucu ifade için kullanılan asidin mol ağırlığı, formülüyle hesaplanmıştır (33, 34).

### 3.2.3.7. Peroksit Sayısı

Tayin edilen yağdan 1 g. alınarak, erlenmayer içersinde 30 ml asetik asit ve kloroform (3:2) karışımı ile çözülmüştür. Üzerine 0.5 ml. doygun potasyum iyodür çözeltisi ilave edilerek, erlenmayerin ağzı kapatılmış ve kuvetli şekilde çalkalanmıştır. Daha sonra 30 ml.

distile su ile seyreltilen örnek üzerine 0.5 ml nişasta çözeltisi ilave edilerek, 0.01 N sodyumtiosülfat ile mavi renk kayboluncaya kadar titre edilmiştir. Bu deneye paralel olarak bir de kör deneme yapılmış ve peroksit sayısı;

$$\text{POS} = \frac{(a - b) \times N}{E} \times 1000 \quad (3.3)$$

a : Asıl denemenin sodyumtiosulfat sarfiyatı, ml.,

b : Kör denemenin sodyumtiosulfat sarfiyatı, ml.,

N : Sodyumtiosülfatın normalitesi,

E : Yağ miktarı, g.,

formülüyle hesaplanmıştır (35, 36, 37).

### 3.2.3.8. Tiyobarbitürik Asit Sayısı

Balık yağlarının oksidasyon dereceleri, tiyobarbitürik asit (TBA) tayini ile saptanmıştır. Bunun için 10 g. örnek 50 ml distile su ile blenderde iki dakika karıştırılarak emülsiyon haline getirilmiştir. Bu karışım 47.5 ml distile su ile Kjeldahl balonuna aktarılmış ve üzerine 2.5 ml 4 N hidroklorik asit ilave edilerek, pH 'sı 1.5'a düşürülmüştür. Kjeldahl balonu, destilasyon ünitesine yerleştirilerek, 50 ml destilat elde edilinceye kadar, yaklaşık on dakika süreyle işleme devam edilmiştir. İyice karıştırılan destilattan ağzı kapaklı tüplere 5 ml alınıp, üzerine % 90 'lık glasiyalasetik asit içersinde hazırlanmış olan 0.02 M 2- tiyobarbitürik asit ayıracından 5 ml ilave edilerek , 35 dakika kaynar su banyosunda tutulmuştur. Isıtma işleminden sonra tüpler musluk suyu altında soğutulularak, örneğin optik dansitesi, distile su ve TBA ayıracı ile hazırlanan köre karşı 538 nm dalga boyunda okunmuştur. Okunan absorbands değeri 1 kg. örneğin yapısında bulunan, malonaldehitin mg. cinsinden ifadesi olarak alınmıştır (38, 39).

### 3.2.3.9. Verilerin Değerlendirilmesi

Bu çalışma ile ilgili olarak, her bir denemede belirlenen karakterler bakımından; depolama süresi ve dondurma öncesi değişik işlemlerin uygulanması gibi karakterlerin karşılaştırılması amacıyla MICROSTA paket programı kullanılarak istatistiksel analizler yapılmıştır (40, 41).

#### 4. BULGULAR

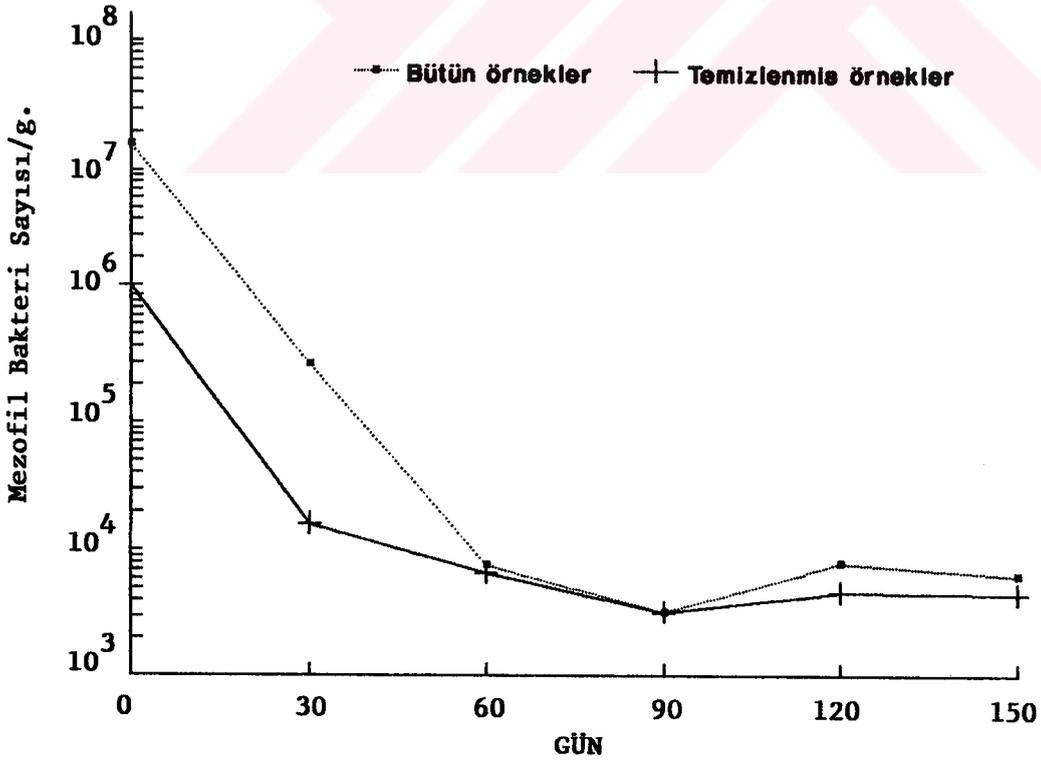
Değişik işlemler uygulandıktan sonra dondurularak depolanan hamsilerin, mezofilik ve psikrofilik bakteri sayısında, depolama süresince görelen değişmeler çizelge 1 'de verilmiştir.

Çizelge.1. Hamsilerde, mezofilik ve psikrofilik bakteri sayıları (Bakteri sayısı / g.).

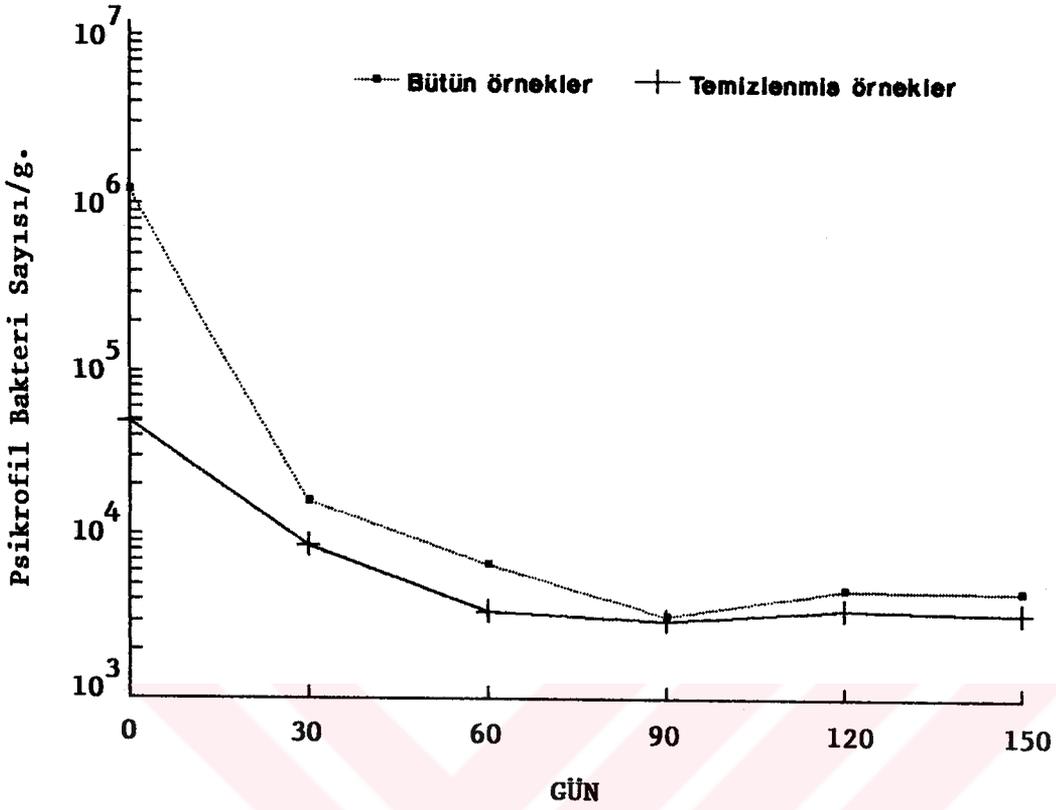
Depolama süresi (Gün)	Bütün örnekler		Temizlenmiş örnekler	
	Mezofil	Psikrofil	Mezofil	Psikrofil
0	$1.6 \times 10^7$	$1.2 \times 10^6$	$1.2 \times 10^5$	$4.9 \times 10^4$
30	$2.9 \times 10^5$	$1.6 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$8.6 \times 10^3$
60	$7.6 \times 10^3$	$6.6 \times 10^3$	$5.5 \times 10^3$	$3.4 \times 10^3$
90	$3.2 \times 10^3$	$3.2 \times 10^3$	$3.1 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$
120	$7.9 \times 10^3$	$4.6 \times 10^3$	$4.3 \times 10^3$	$3.5 \times 10^3$
150	$6.3 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$	$3.3 \times 10^3$	$3.3 \times 10^3$

Avlandıktan hemen sonra buza yatırılarak laboratuvara getirilen bütün halinde dondurulacak örneklerde mezofil ve

psikrofil bakteri sayısının sırasıyla,  $1.6 \times 10^7$  ve  $1.2 \times 10^6/g$  olduğu belirlenmiştir. Baş ve iç organları çıkarılarak temizlenen hamsilerde ise bu değerlerin,  $1.2 \times 10^5$  ve  $4.9 \times 10^4/g$  olduğu saptanmıştır. Dondurulduktan sonra depolanan her iki grup örnekte de, depolamanın 90. gününe kadar mezofil ve psikrofil bakteri sayısının azaldığı ve bundan sonra tekrar yükselmeye başladığı görülmüştür. 150 günlük periyot sonunda, bütün halinde dondurulan örneklerde mezofil ve psikrofil bakteri sayısının sırasıyla,  $6.3 \times 10^3$ ,  $4.5 \times 10^3 / g$ . baş ve iç organları çıkarıldıktan sonra dondurulan örneklerde ise  $3.3 \times 10^3$  ve  $3.3 \times 10^3$  olduğu saptanmıştır (şekil 1, 2).



Sekil 1. Hamsilerde mezofilik bakteri sayısı.



Şekil 2. Hamsilerde psikrofil bakteri sayısı

Dondurularak depolanan bütün ve temizlenmiş hamsilerin, çözünme ile saldıkları su, su ve kurumadde oranları çizelge 2 'de verilmiştir. Depolamanın 30. gününde bütün ve temizlenmiş örneklerde çözünme ile salınan su oranlarının sırasıyla, % 0.44, % 0.70 olduğu, depolama sonu olan 150. günde ise bu değerlerin, % 2.93 ve % 3.16 'ya yükseldiği saptanmıştır (şekil 3). Bütün ve temizlenmiş örneklerin buz çözümü sonrası salınan su oranları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir.

Dondurularak depolanan her iki grup örnekte de çözünme ile salınan su oranındaki değişime, depolama süresinin önemli etkisinin olduğu saptanmıştır ( $P < 0.05$ ). Çizelgedende görüleceği üzere hamsilerde çözünme ile salınan su oranları depolama sırasında önemli düzeyde artmaktadır.

Hamsilerde buz çözümü sonrası salınan su oranı arttığında, toplam su oranında bir azalmanın olduğu saptanmış ve oranlar arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ( $r = -0.9047$ ,  $P < 0.05$ ).

Üzerinde çalışılan her iki örnek grubunda da, çözünme sonrası su kaybı ile pH değişimi arasındaki ilişkinin istatistikî olarak önemli olmadığı saptanmıştır.

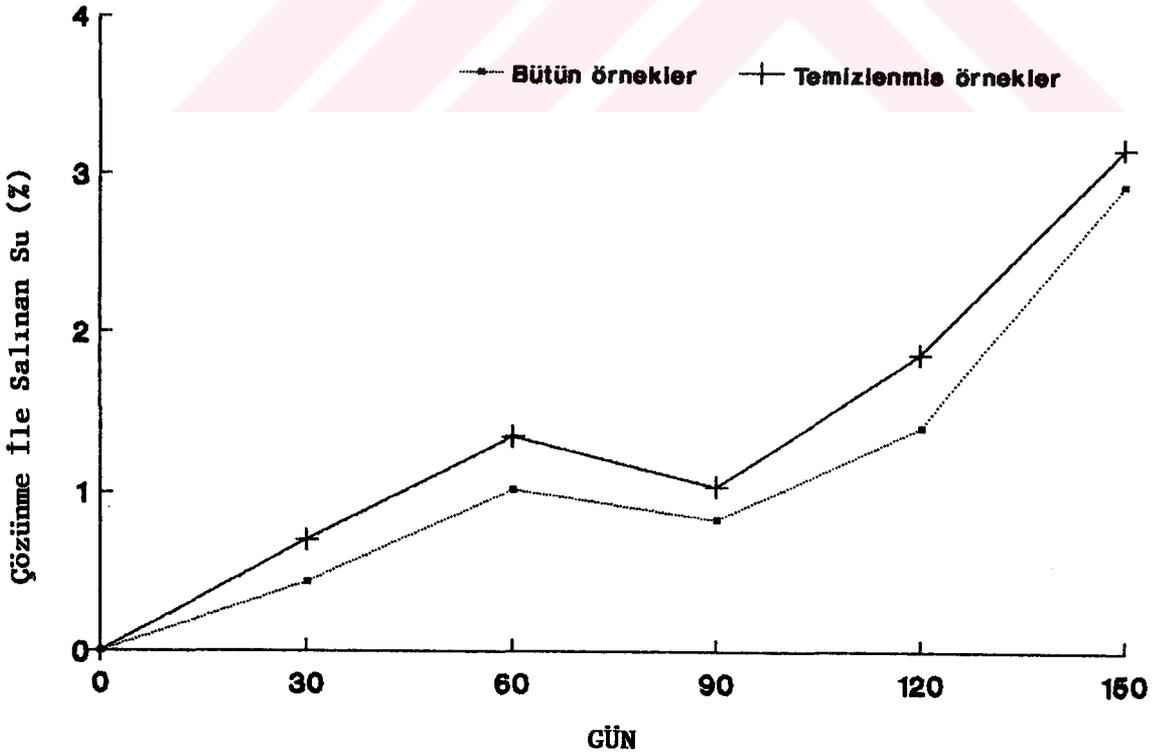
Cizelge.2. Hamsilerde çözünme ile salınan su (CSS), su ve kurumadde (KM) yüzde oranlarının,depolama süresince değişimi.

Depolama Süresi (Gün)	Bütün örnekler			Temizlenmiş örnekler		
	Su	KM	CSS	Su	KM	CSS
0	72.25	27.75	-	72.25	27.25	-
30	70.55	29.45	0.44	70.35	29.65	0.70
60	69.80	30.12	1.02	70.24	29.76	1.35
90	70.07	30.12	1.02	70.30	29.70	1.04
120	69.22	30.78	1.41	68.96	31.04	1.86
150	67.70	32.30	2.93	67.51	32.49	3.16

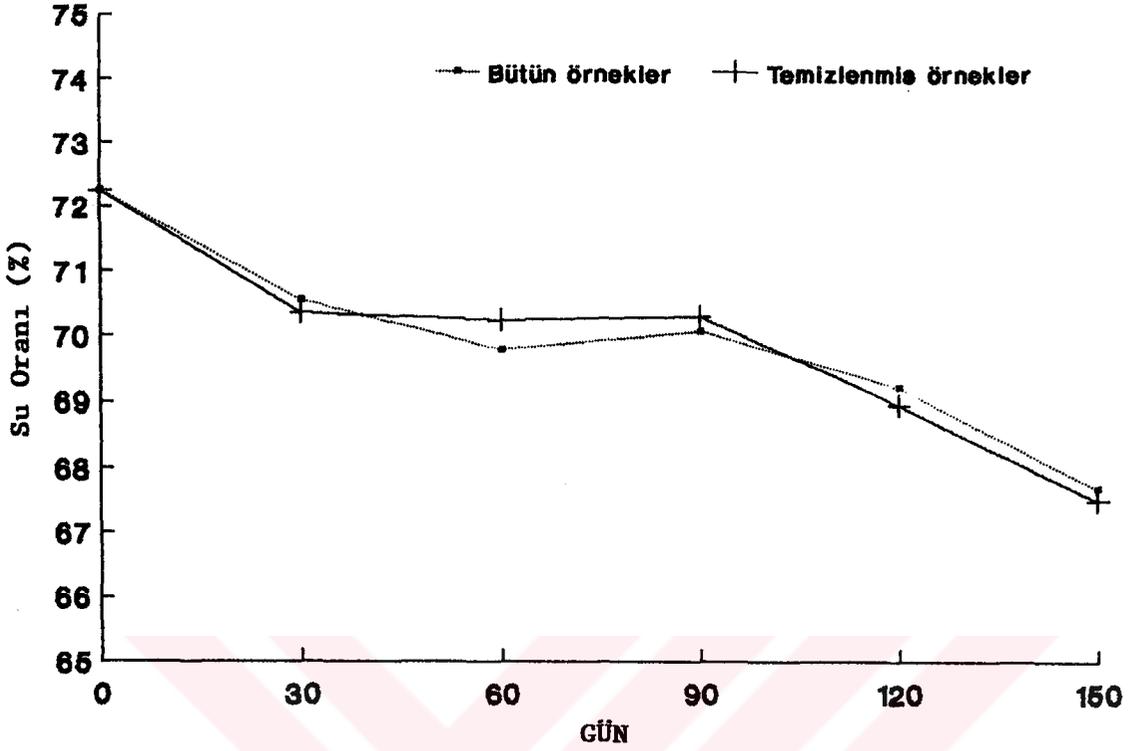
Değişik işleme tabi tutularak dondurulan hamsilerin, depolama süresince su oranları arasında meydana gelen değişikliklerin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir. Başlangıçta her iki örnekte % 72.25 olan su oranı depolamanın , 30., 60., 90., 120., 150., gününde bütün örneklerde sırasıyla, % 70.55, % 69.80, % 70.07, % 69.22, % 67.70, temizlenmiş örneklerde ise bu değerler % 70.35, % 70.24, % 70.30, % 68.96, ve % 67.51 olarak saptanmıştır (şekil 4).

Dondurulduktan sonra depolanan her iki örnekte de depolama süresince su oranında oluşan değişmelerin önemli olduğu belirlenmiştir ( $P < 0.01$ ).

Bütün ve temizlendikten sonra dondurularak depolanan hamsilerin, pH değerlerinde depolama süresince görülen değişim çizelge 3' de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi, başlangıçta 6.68 olan pH değeri, depolamanın 30., 60., 90., 120., 150., gününde, bütün örneklerde sırasıyla 6.47, 6.48, 6.47, 6.67, 6.68, temizlenmiş örneklerde ise 6.47, 6.48, 6.45, 6.45, 6.67 ve 6.67 olarak saptanmıştır (şekil 5). Dondurma öncesi örneklere değişik işlem uygulanmasının ve depolama süresinin pH 'da az da olsa bir değişikliğe neden olduğu belirlenmiş ancak bunun, istatistiksel olarak önemli olmadığı saptanmıştır.



Şekil 3. Hamsilerde çözünme ile salınan su oranları



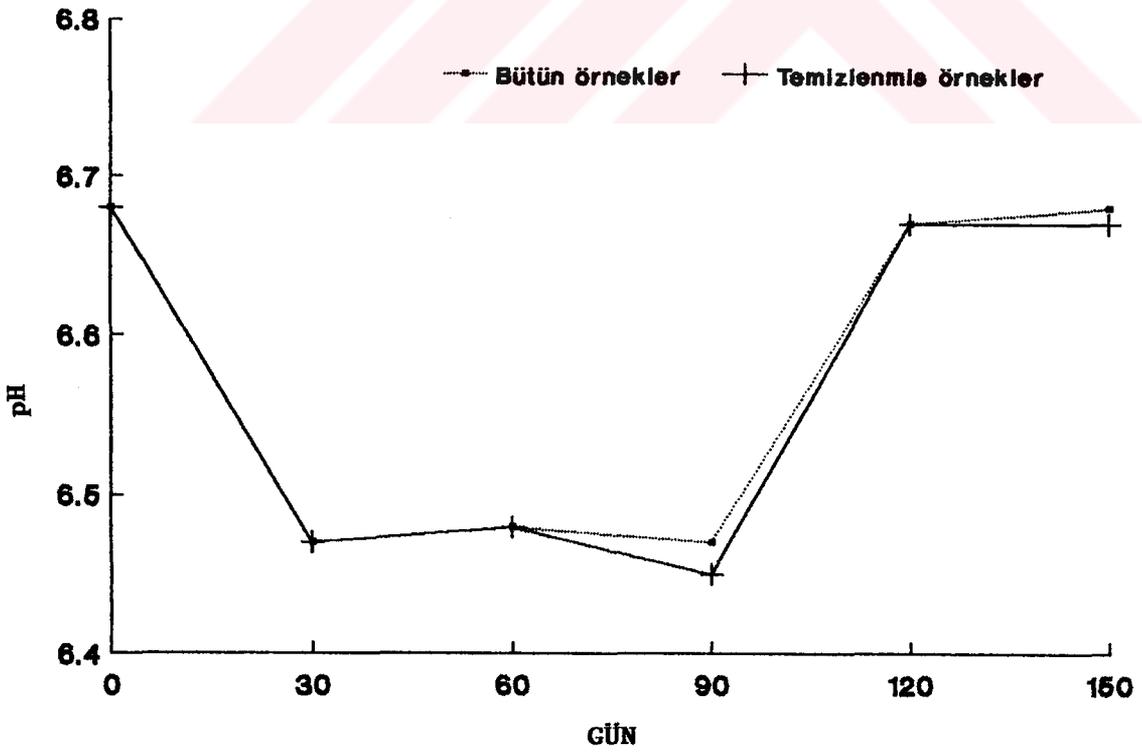
Şekil 4. Hamsilerde su oranları

Hamsilerde depolama esnasında saptanan yağ oranları çizelge 4 'de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere başlangıçta % 11.62 olan yağ oranı depolamanın 90. gününde bütün haldeki örneklerde, % 10.40 'a düşmüş ve sonra tekrar yükselerek depolamanın 150. gününde % 11.35 'e ulaşmıştır. Temizlenmiş örneklerde ise, depolamanın 60. gününde % 10.32 'ye düşen yağ oranı, 90. günde % 11.20 'ye yükselmiş, depolamanın 120., 150. gününde sırasıyla % 10.42 ve % 11.02 değerini almıştır (şekil 5).

Dondurma öncesi hamsilere farklı işlem uygulanmasının, depolama süresince yağ oranlarındaki değişime herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca depolama esnasında, her iki gruptaki hamsilerin yağ oranında görülen değişikliğin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir. Çizelge 4 incelendiğinde, hamsilerin her bir grubunun yağ oranlarında önemli bir değişimin olmadığı ve belirli bir açılım içinde artış ve azalışlar gösterdiği izlenmektedir.

Çizelge.3. Dondurulan hamsilerde pH değerinin depolama süresince değişimi.

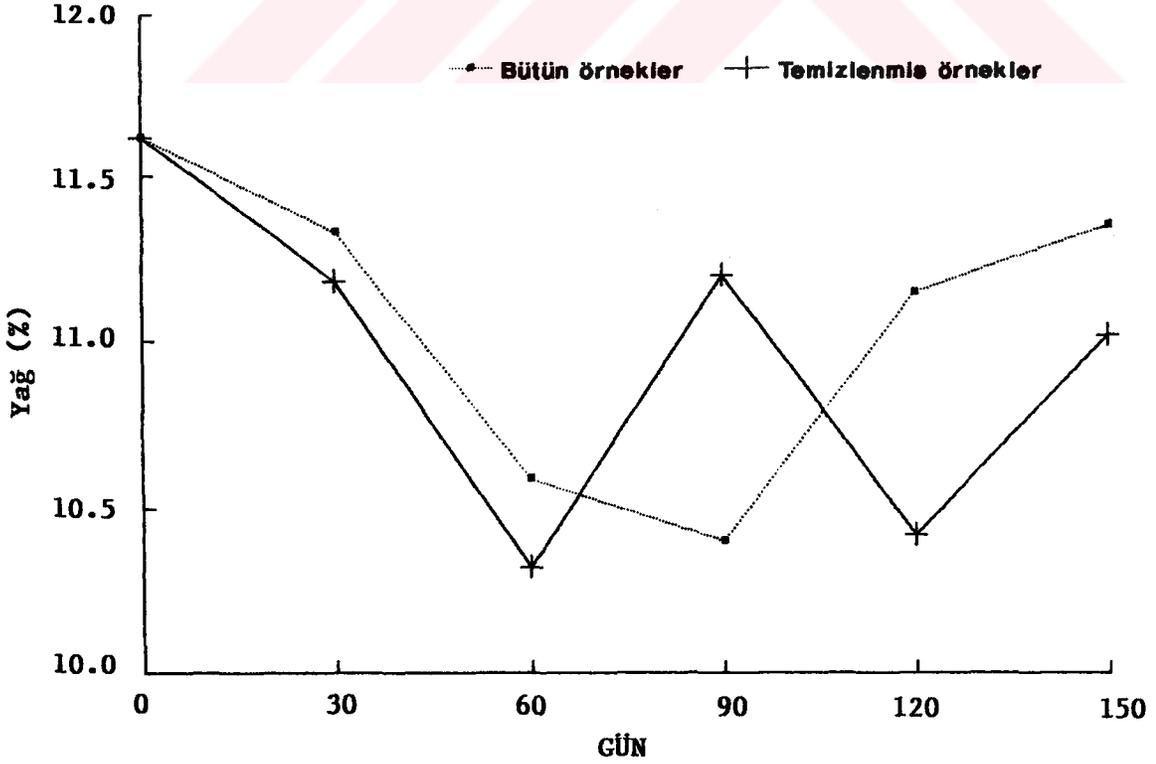
Depolama Süresi (Gün)	Bütün Örneklerin pH 'sı	Temizlenmiş Örneklerin pH 'sı
0	6.68	6.68
30	6.47	6.47
60	6.48	6.48
90	6.47	6.45
120	6.67	6.67
150	6.68	6.67



Şekil 5. Hamsilerde depolama süresince pH değişimi.

Çizelge.4. Dondurularak depolanan hamsilerde yağ oranlarının, depolama süresince değişimi.

Depolama Süresi (Gün)	Bütün Örneklerin Yağ Oranı (%)	Temizlenmiş Örneklerin Yağ Oranı (%)
0	11.62	11.62
30	11.33	11.18
60	10.59	10.32
90	10.40	11.20
120	11.15	10.42
150	11.35	11.02



Sekil 6. Hamsilerde yağ oranlarınının değişimi.

Örneklerin toplam yağ oranlarında önemli bir değişme olmamasına karşın, yağın niteliğinde birtakım değişmelerin olduğu ve buna bağlı olarak hamsilerde kalitenin önemli düzeyde azaldığı görülmektedir. Değişik işlemlere tabi tutulduktan sonra, dondurularak depolanan hamsilerde; serbest yağ asitleri oranı, peroksit sayısı ve tiyobarbitürik asit değerinin depolama süresince değişimi çizelge 5 'de verilmiştir.

Çizelge.5. Serbest yağ asitleri oranı (SYA %), peroksit sayısı (POS) ve tiyobarbitürik asit (TBA) değerinin depolama süresince değişimi.

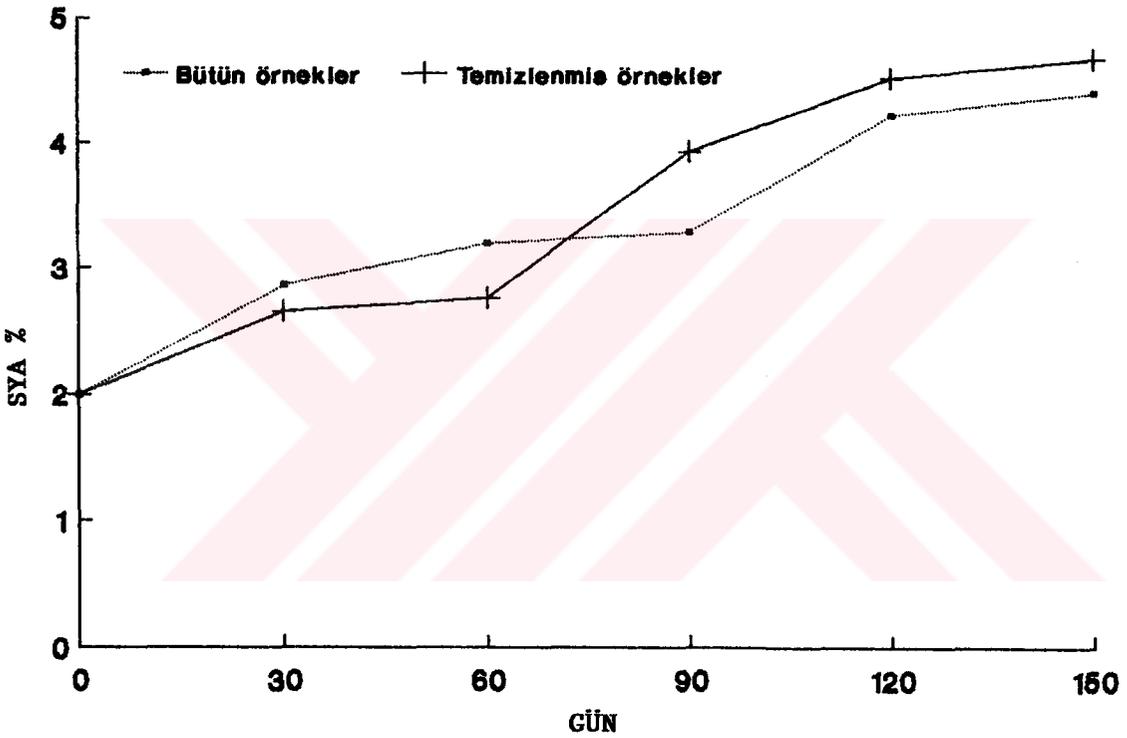
Depolama Süresi (Gün)	Bütün örnekler			Temizlenmiş örnekler		
	SYA	POS*	TBA*	SYA	POS	TBA
0	2.00	1.77	0.29	2.00	1.77	0.29
30	2.86	2.94	1.21	2.66	2.69	1.20
60	3.20	3.66	2.49	2.76	3.49	2.44
90	3.29	5.71	3.08	3.93	5.31	3.04
120	4.23	8.33	3.09	4.53	8.21	3.07
150	4.41	8.21	3.09	4.68	8.08	3.06

\*Peroksit sayısı me / kg. yağ.

\*TBA mg. malonaldehit/ kg. et.

Dondurma öncesi değişik işlemlerin uygulanmasının hamsilerde yağ asitleri oranının değişimine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Hamsilerde dondurma öncesi % 2.00 olan serbest yağ asitleri oranı, depolamanın 30., 60., 90., 120., 150., gününde bütün halindeki örneklerde sırasıyla, % 2.86, % 3.20, % 3.29, % 4.23, % 4.41, temizlenmiş örneklerde ise, % 2.66, %2.76, % 3.93, % 4.53 ve

% 4.68 olarak saptanmıştır (şekil 6). Bütün ve temizlenmiş şekilde depolanan hamsilerde serbest yağ asitleri oranının depolama süresine bağlı olarak değiştiği ve bunun da istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ( $P < 0.01$ ). Çizelge 5 incelendiğinde, her iki örnek grubunun serbest yağ asitleri oranında sürekli bir artışın olduğu gözlenmektedir.

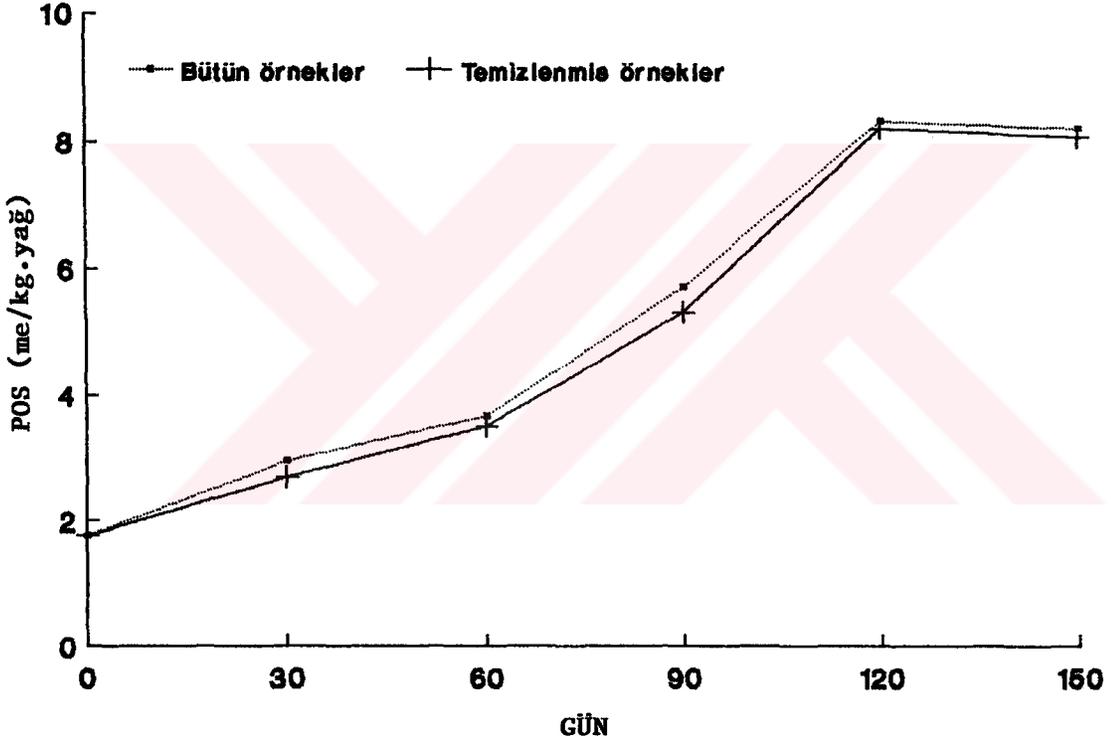


Şekil 7. Hamsilerde serbest yağ asitleri oranlarının depolama süresince değişimi.

Dondurma öncesi hamsilere değişik işlemlerin uygulanmasının, peroksit sayısının değişimine herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Başlangıçta 1.77 me / kg. yağ olan peroksit sayısı depolamanın 30., 60., 90., 120., 150., gününde, bütün halindeki örneklerde sırasıyla 2.94, 3.66, 5.71, 8.33, 8.21 me / kg. yağ, temizlenmiş örneklerde ise, 2.69, 3.49, 5.31, 8.21 ve 8.08 me / kg. yağ olarak saptanmıştır (şekil 7). Bütün ve temizlenmiş şekilde

dondurularak depolanan hamsilerde, depolama süresinin, peroksit sayısında önemli değişmelere neden olduğu saptanmıştır ( $P < 0.01$ ). Çizelge 5 incelendiğinde hamsilerde peroksit sayısının depolamanın 120. gününe kadar sürekli arttığı, bundan sonra ise az miktarda düştüğü görülmektedir.

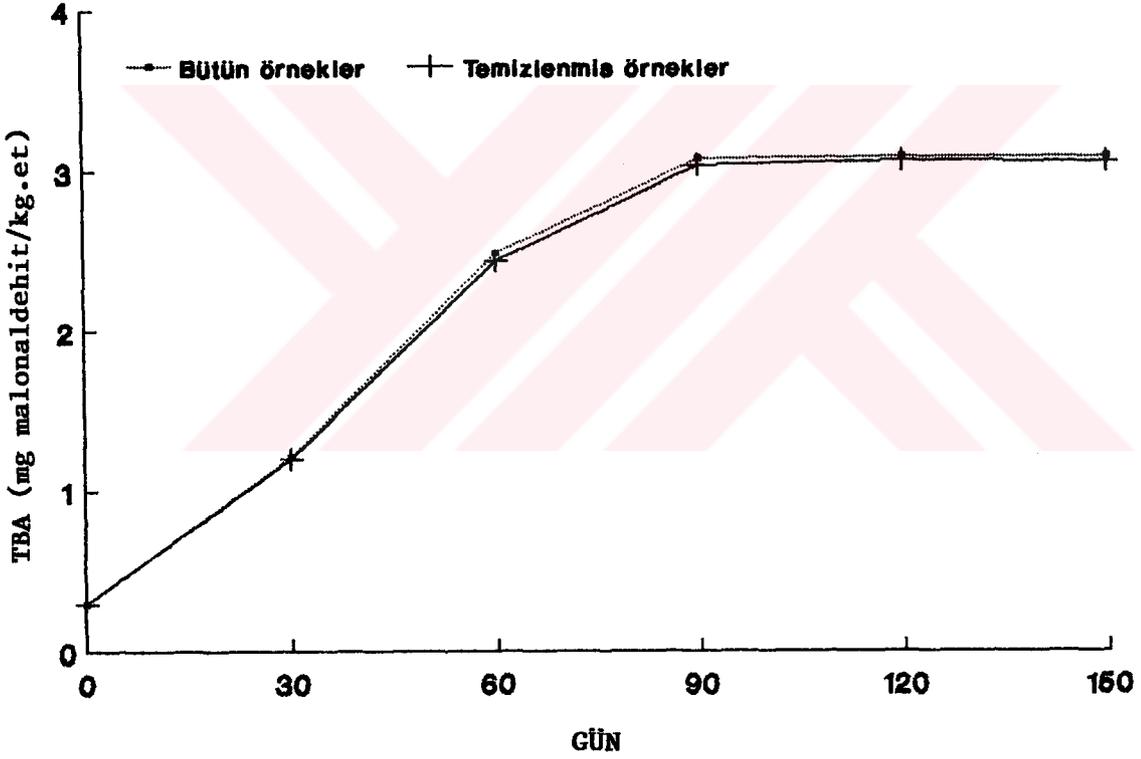
Depolama esnasında, peroksit değerindeki artış ile serbest yağ asitleri oranındaki artış arasında önemli bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ( $r = 0.9610$ ,  $P < 0.01$ ).



Sekil 8. Hamsilerde peroksit sayılarının depolama süresince değişimi.

Örneklere değişik işlem uygulanmasının, tiyobarbitürik asit (TBA) değerinde herhangi bir değişmeye neden olmadığı saptanmıştır. Dondurma öncesi hamsilerde, 0.29 mg. malonaldehit / kg. et olan TBA değeri, depolamanın 30., 60., 90., 120., 150., gününde, bütün örneklerde sırasıyla, 1.21, 2.49, 3.08, 3.09, 3.09 mg. malonaldehit / kg. et,

temizlenmiş örneklerde ise, 1.20, 2.44, 3.04, 3.07 ve 3.06 mg. malonaldehit / kg. et olarak saptanmıştır (şekil 8). Her iki grup örnekte de depolama süresinin TBA değerlerinde önemli değişime neden olduğu belirlenmiştir ( $P < 0.05$ ). Çizelge 5 incelendiğinde depolamanın 90. gününe kadar TBA değerlerindeki artışın hızlı olduğu ve bundan sonra yavaşladığı görülmektedir. TBA değeri ile, peroksit ve sebest yağ asitleri oranındaki artış arasında önemli bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir ( $P < 0.05$ ).



Sekil 9. Hamsilerde TBA değerlerinin depolama süresince değişimi.

## 5. TARTIŞMA VE SONUC

Bu araştırmada, değişik işleme tabi tutulduktan sonra, dondurularak depolanan hamsilerde 150 günlük peryot boyunca kalite değişimleri mikrobiyolojik ve kimyasal analizler yapılarak belirlenmiştir. Bu süre içersinde elde edilen bulgular çizelge ve şekillerde gösterilmiştir.

Dondurma öncesi bütün halinde yıkanarak analize alınan örneklerde, mezofil ve psikrofil bakteri sayısı, baş ve iç organları çıkarılarak yıkanan örneklerinkinden daha fazladır. Bakteri sayılarında depolama süresince de bir farklılığın olduğu ve depolama sonunda mezofil ve psikrofil bakteri sayısının, sırasıyla  $6.3 \times 10^3$ ,  $4.5 \times 10^3$ , temizlenmiş örneklerde ise  $3.3 \times 10^3$  ve  $3.3 \times 10^3$  olduğu görülmektedir.

Lakshamanan ve ark. (9),  $-40^\circ\text{C}$  'de dondurularak,  $-20^\circ\text{C}$  'de muhafaza edilen bütün, iç organları temizlenmiş ve fileto çıkarılmış morina balıklarında total bakteri sayısının, 4 hafta depolama süresi sonunda sırasıyla, 212/g., 2451/g., 52 hafta depolamadan sonra ise, 58/g. 462/g. ve 947/g. olduğunu belirlemişlerdir. Bu araştırmada iç organları çıkarılmış ve fileto edilmiş balıklarda, total bakteri sayısının yüksek olmasının işlem esnasında kontaminasyondan ileri geldiği vurgulanmıştır.

Araştırmamızda total bakteri sayılarına ilişkin elde ettiğimiz bulgular, Lakhsmanan (1990) 'nın bulgularıyla paralellik göstermemektedir. Bunun hamsilerin baş ve iç organlarının çıkarılması esnasında kontaminasyonu önlemek için yıkama işleminin özenle yapılmış olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Huss (42), aerobik şartlar altında, total bakteri sayısının deri yüzeyinde  $10^8-10^9$ /g. 'a yükselmesinin balıklarda kalitenin düşmesine neden olacağını belirtmiştir. Buna göre,  $-35^\circ\text{C}$  'de dondurulduktan sonra  $-18^\circ\text{C}$  'de

150 gün süreyle depolanan hamsilerde, dondurma öncesi hijyenik koşullara dikkat edilmesi durumunda, total bakteri sayısı bakımından herhangi bir bozulmanın söz konusu olmayacağı anlaşılmıştır.

Dondurularak depolanan bütün ve temizlenmiş hamsilerin çözünme ile salınan su oranları arasınada azda olsa bir farklılık görülmektedir. Depolama sonunda bütün halindeki örneklerde % 2.93 olan çözünme sonrası su kaybı, temizlenmiş örneklerde % 3.81 dir. Kundakçı (19),  $-36.5^{\circ}\text{C}$  'de dondurularak,  $-20^{\circ}\text{C}$  'de depolanan kefal ve lüfer balıklarında, çözünme ile salınan su oranlarını, 6 ay depolama süresi sonunda, sırasıyla % 2.99, % 3.85, 12 ay sonra ise % 3.3 ve % 3.54 olarak belirlemiştir. Bu değerler bulgularımızla paralellik göstermektedir.

Dondurma öncesi, örneklerde % 72.5 olan su oranının, 150 günlük depolama süresi sonunda bütün halindeki örneklerde % 67.70 'e, temizlenmiş örneklerde ise % 67.26'ya indiği görülmektedir. Böylece dondurma ve çözünme ile salınan su kaybı toplamı, bütün halindeki hamsilerde % 4.8, temizlenmiş örneklerde ise % 5.24 dir.

İncelenen örneklerin pH 'sında önemli bir değişme olmamıştır. Başlangıçtan itibaren depolamanın 90. gününe kadar düşüş gösteren pH, tekrar yükselerek depolama sonunda bütün halindeki örneklerde 6.68 'e temizlenmiş örneklerde ise 6.67 'ye ulaşmıştır. Kelly (12), yaptığı çalışmada pH 'nın dondurulan morina balıklarında doku yapısını etkilediğini, 6.7 den büyük pH değerine sahip örneklerde dondurularak depolama sonrası doku kalitesinin daha iyi olduğunu belirlemiştir. Buna göre incelemeye alınan hamsilerde depolama sonunda doku yapısının iyi kalitede olacağı söylenebilir.

Araştırma süresince örneklerin yağ oranlarında önemli bir değişme görülmemiştir. Bu da dondurularak, depolanan hamsilerde yağ miktarı açısından herhangi bir kaybın olmayacağını göstermektedir.

Araştırma materyali hamsilerin yağ oranlarında herhangi bir değişme olmamasına karşın, hidrolitik ve oksidatif

tepkimeler sonucunda, yağın niteliğinde birtakım değişmeler olmakta ve buna bağlı olarakta kalite kayıpları ortaya çıkmaktadır.

Hamsilerde başlangıçta % 2.00 olan serbest yağ asitleri oranı, depolama süresince daima artış göstererek, depolama sonunda bütün haldeki örneklerde % 4.41 'e, temizlenmiş örneklerde ise % 4.68 'e ulaşmıştır. Kundakçı (19), -36.5°C 'de dondurularak -20°C 'de depolanan kefallerde serbest yağ asitleri oranının, sürekli artış göstererek, 6 aylık depolama sonunda % 3.72 'ye ve 15 aylık depolama sonunda % 5.88 'e ulaştığını belirlemiştir.

Bu araştırmada elde ettiğimiz yağ asitleri oranının, Kundakçı (1984) nın elde etmiş olduğu değerlerden yüksek olmasının nedeninin, şoklama ve depolama sıcaklığının farklı olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Yağların hidrolizi ile açığa çıkan SYA 'leri miktarının saptanması, dondurularak depolanan balıkların kalitesinin ölçümünde tek başına alınabilecek bir ölçüt olarak görülmemektedir. SYA 'leri miktarı otooksidasyon ürünlerinin ölçümlerini sağlayan peroksit ve tiyobarbitürik asit değerleri ile bir arada göz önüne alındığında yaralı olabilir.

Dondurma öncesi 1.77 olan peroksit değeri, depolama sonunda, bütün örneklerde 8.21 'e, temizlenmiş örneklerde ise 8.08 me / kg. yağa ulaşmıştır. Ludorf ve Meyer (43), çok taze balıkta peroksit sayısının ikinin altında olması, taze bir balıkta beşten yukarı olmaması ve lezzet değişim sınırının 8-10 olduğunu belirtmektedirler. Buna göre, deneye alınan hamsilerin, dondurma öncesi çok taze olduğu, 90 gün depolama sonunda tazeliğini kaybetmeye başladığı ve 120 gün depolama sonunda az da olsa bir lezzet değişimine uğradığı söylenebilir.

Balıkların dondurularak depolanmaları sırasında otooksidasyonla oluşan hidroperoksitler, ikinci aşama oksidatif tepkimeler sonucu karbonillerin oluşumuna neden olurlar. Malonaldehitlerin asidik ortamda 2- tiyobarbitürik asitle verdiği absorban değerinin kolorimetrik yöntemle

ölçümü ve mg. / kg. olarak saptanması, peroksit değerlerinde olduğu gibi, balığın oksidatif düzeyini saptamada yardımcı olmaktadır (44).

Hamsilerin TBA değeri, depolama süresince önceleri hızlı bir şekilde, sonra yavaşlayarak artış göstermiştir. Depolama sonunda bütün örneklerin TBA değeri 3.08, temizlenmiş örneklerin TBA değeri ise, 3.06 mg. malonaldehit / kg. et olarak saptanmıştır.

TBA değerlerine göre, dondurulmuş balık etinin yenilebilirlik üst sınırı 4 mg. malonaldehit / kg. et olarak kabul edilirken, düşük kaliteli sayılabilmesi için üst sınır 3 mg. malonaldehit /kg. et olarak verilmektedir (22). Buna göre incelenen hamsi örneklerinin depolamanın 90. gününden sonra kısmen kalite kaybına uğradığı, ancak 150 günlük depolama süresince yenilebilirlik özelliğini kaybetmediği görülmektedir. Naylon torbalar içersinde vakumlu ortamda paketlenip  $-18^{\circ}\text{C}$  'de dondurularak yine  $-18^{\circ}\text{C}$  'de depolanan Rhinoptera bonasus (Covnose Ray) balığında TBA değeri 30 hafta sonunda, 2.59 'a, 40 hafta sonra 2.77 ye yükselmiş ve 60. haftada 2.58 'e düşmüştür (45). Söz konusu çalışmadaki değerlerin ideale yakın olmasının nedeni, dondurma işleminden önce vakumlu ortamda paketlenmesinden dolayı olduğu söylenebilir.

Bu araştırmada elde edilen bulgular ışığında, yoğun av sezonunda taze olarak tüketilemeyen, önemli miktardaki hamsinin, uygun şekilde işlenip paketlenildikten sonra dondurulması durumunda,  $-18^{\circ}\text{C}$  'de en az üç ay, kalitelerinde önemli değişiklikler olmadan ve beş ay süreyle yenilebilir özelliğini kaybetmeden, muhafaza edilebileceği anlaşılmıştır.

## KAYNAKLAR

1. Mert, I., Su Ürünleri Potansiyelimiz ile Stoklarımıza Olumsuz Yönde Etki Yapan Faktörler, Su Ürünleri Sektörünün Bugünkü Durumu ve Sorunları Sempozyumu, Ekim 1986, İzmir, T.C Ziraat Bankası Su Ürünleri Krediler Müdürlüğü, Yayın No 7, 25-34.
2. Hansen, P., The Significance of Rapid Icing of Herring, Technological Lab., Min. of Fisheries, Lyngby Denmark (rep) 1981.
3. Altinkurt, K., Gülyavuz, H., Görenoglu, M., Soğuk Depolama Tekniği, Birinci Baskı, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 1983.
4. Liston, J., Microbiology in Fishery Science, Advances in Fish Sciences and Technology, Fishing News Books Ltd. Farnham, Surrey, England, 1979, 138-155.
5. Zaitsev, V.P., Preservation of Fish Products By Refrigeration, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1965.
6. Goralczyk, A. and Gora, A., Quality Changes and Weight Losses in Frozen Fish Products During Storage, Freezing and Storage of Fish Poultry and Meat, Paris, 1972, 51-57.
7. Lebalnc, E.L., Leblanc, R.J. and Ilya, E.B., Prediction of Quality in Frozen Cod (*Gadus morhua*) Fillets, Journal of Food Science, 53,2 (1988), 29-31.
8. Varlık, C., Blok Dondurulmuş Hamsilerin Depolanması, Gıda Sanayi Dergisi, 9 (1988), 29-31.
9. Lakshmanan, P.T., Varma, P.R.G., Iyer, T.S.G. and Gopakumar, K., Quality Changes in Sea Frozen Whole and Filleted Rock Cod (*Epinephelus ssp.*) During Storage, Fisheries Research, 9,1(1990), 1-12.

10. Jensen, M.H., Petersen, A., Roge, E.H. and Jepsen, A., Storage of Chilled Cod Under Vacuum and Various Concentrations of Carbondioxide, Advances in Fish Sciences and Technology, Fishing News Books Ltd. Farnham, Surrey, England, 1979.
11. Myauchi, D., The Low Temperature Preservation of Foods and Living Matter, Food Technol., 16, (1972), 70-73.
12. Kelly, K.O., Factors Affecting the Texture of Frozen Fish, Freezing of Irradiation of Fish, Ed. R. Kreuzer Fishing News Books, London, 1969.
13. Dyer, W.J. and Peters, J., Factor Influencing Quality Changes During Frozen Storage and Distribution of Frozen Products, Freezing and Irradiation of Fish, Fishing News Books, London 1969.
14. Sukrutov, M.J., Refrigeration Engineering, Freezing and Storage of Sardinops Ocellata, Cholodinaja Technika, 3, (1969).
15. Pizzocaro, F., Fedeli, E. and Gasparoli, A., Studies on the Autooxidation of Sardine Oil, Advances in Fish Science and Technology, Fishing News Books ltd., Farnham, Surrey, England, 1979.
16. Kelly, K.O., Jones, N.R., Love, R.M. and Olley J., J. Fd. Technol., 1,9(1966),12-14.
17. Cowie, W.P. and Little, W.T., J. Fd. Technol. 1, 355(1966),28-31.
18. Kundakçı, A., Haskefal ve Sazan Balıklarının Dondurularak Saklanması Sırasında Lipidlerdeki Değişmeler, Doktora Tezi, E.Ü. Gıda Mühendisliği, İzmir, 1979.
19. Kundakçı, A., Dondurma Öncesi Süre-Sıcaklık İlişkilerinin Donmuş Haskefal ve Lüfer Kalitesine Etkileri, E.Ü. Müh. Fak. Gıda Müh. Böl., İzmir 1984.
20. Awad, A., Powrie, W.D. and Fennema, O., Deterioration of Freshwater Whitefish Muscle During Frozen Storage at -10°C, J. Food Sci. 34, 1(1969), 1-9.

21. Smith, J.G.M., McGill, A.S., Thomson, A.B. and Hardy, R., Preliminary Investigation Into the Chill and Frozen Storage Characteristics of Scad (*Trachurus trachurus*) and Its Acceptability for Human Consumption, Advances in Fish Science and Technology, Fishing News Books Ltd. Farnham, Surrey, England, 1979.
22. Dawson, L.E., Vebersaks, K.L., Vebersaks, M.A., Stability of Freshwater Sucker Flesh During Frozen Storage, J. Fish Res., 35 (1978), 253-257.
23. DiE, Su Ürünleri İstatistikleri 1987, Yayın No 1389, Ankara, 1989.
24. Karaçam, H., Düzgünes, E., Hamsi Balıklarında Net Et Verimi ve Besin Analizleri Üzerine Bir Araştırma, Su Ürünleri Dergisi, 19-20 (1988), 100-107.
25. TSE, Balıkları Dondurarak Muhafaza Kuralları, TS 4641/ Kasım, 1985.
26. Navikov, V.M., Handbook of Fisery Technology, Second Edition, Amerind Publishing Co. Put. Ltd., New York, 1988.
27. Baer, E.F., Duran, A.D., Leiningar, H.V., Read, R.B., Schwab, A.H. and Swartzenruber, A., Quality of Frozen Breaded Fish and Shellfish Products, Appl. Environ. Microbiol., 1979.
28. Harrigan, W.F., Cance, M.E., Laboratory Methods in Microbiology, Acedemic Press, London 1966.
29. Curran, C.A., Nicoladies, L., Poulter, R.G. and Pors, J., Spoilage of Fish From Hong Kong at Different Storage Temperatures, Trop Sci., 22, (1980), 367-382.
30. Norwitz, W., Drained Weight Determination of Frozen Glazed Fish and Other Marine Products, Methods of Analysis of the AOAC, 1970.
31. Akyıldız, R., Yemler Bilqisi Laboratuvar Kılavuzu, İkinci Baskı, A.Ü Ziraat Fak., Yayın No 895, Ankara, 1984.

32. TSE, Et ve Et Mamulleri Toplam Yağ Miktarı Tayini, TS 1744 / Kasım, 1974.
33. LMBG, Bestimmung der Saeurezahl in Fetten und Ölen, Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren, 1987.
34. Pardun, H., Analyse der Nahrungsfette, Verlag Paul Parey, Berlin, 1976.
35. LMBG, Bestimmung der Peroxidzahl in Fetten und Ölen, Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren, 1987.
36. TSE, Hayvansal ve Bitkisel Yağlar Peroksit Sayısı Tayini, TS 4964 / Kasım 1986.
37. Alpar, S.R. Hakdiyen, M.I., Bigat, T., Sinai Kimya Analiz Metodları, I.Ü Kimya Fakültesi Yayın No 25, Istanbul, 1976.
38. Tarladagis, B.G., Watts, B.M., Yonathan, M., Distillation Method for Determination of Malonaldehyde in Rancid Foods, J. Amer. Oil Chem. Soc., 37,1 (1960),44-48.
39. Bernheim, F., Bernheim, M.L.C., Wilbur, M.M., The Reaction Between Thiobarbituric Acid and Oxidation Products of Certain Lipid, J. Biol. Chem., 174, (1948),4-7.
40. Yurtsever, N., Deneysel İstatistik Metodlar, T.O.K.B, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Yayınları, Yayın No 121, Ankara, 1984
41. Murray, R.S., Theory and Problems of Statistics, First Edition, McGraw-Hill International Book Company, New York, 1978.
42. Huss, H.H., Fresh Fish- Quality and Quality Changes, FAO, Danish International Development Agency, Rome, 1988.
43. Ludorff, W., Meyer, V., Fische und Fisch Erzeugnisse, Paul Porey, Verlag, Berlin und Hamburg, 1973.
44. Fennema, O., Powrie, W.D., Marth, E.H., Low Temperatur Preservation of Fish and Living Matter, Marcel Dekker Inc., 293-294 (1973), 309-313.

45. Licciardello, J.J. and Elinor, M.R., Frozen Storage Characteristics of Cownose Ray ( *Rhinoptera bonasus*), Journal of Food Quality, 11,1 (1988),71-76.



## ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında Yomra 'da doğdu. İlk öğrenimini Yomra 'da orta öğrenimini Trabzon 'da tamamladı. 1980 yılında Almanya 'da 6 aylık lisan kursuna devam etti ve 1983 yılında " Chemische Institut Dr. Flad " Meslek Yüksekokulu 'ndan Kimya Teknik Asistanı olarak mezun oldu. 1984 'de Karadeniz Teknik Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Yüksekokulu 'nda öğrenime başladı ve 1988 'de Balıkçılık Teknolojisi Mühendisi olarak mezun oldu.

1988 yılında Yüksek Lisans eğitimine başladı ve Ocak 1989 tarihinde Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Yüksekokulu'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1990 yılında Amerika Birleşik Devletleri 'nde Washington Üniversitesi tarafından düzenlenen " Deniz Atmosfer Etkileşimleri " konulu kursa katıldı.

**T. C.**

**Yükseköğretim Kurulu**

Doküman